

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

2,000円

2,000円

(4,000円)

特許願

優先権主張

田名 アメリカ合衆国
出願日 1975年11月26日
出願番号 635564

昭和51年11月24日

特許長官 片山石郎

1. 発明の名称 一部水素添加されたブロック共重合体
を含む組成物、およびそれから作られた
物品

2. 発明者 アメリカ合衆国テキサス州ケイティ、パーク・
ダウン・レイン 21606

住所 リチャード・ジョウジフ・ギルバート・ドミ
ングーズ

3. 特許出願人 オランダ国ハーグ、カンル・ワーン・ビラ
ラーン 30

名称 シエル・インターナショナル・リサーチ
マーチャンツ・ペー・ワイ

代表者 アドリアヌス・ピーテル・ビールーン

国籍 オランダ国

4. 代理人 105 東京都港区芝愛宕町1丁目3番地
郵便番号 第9森ビル8階(電話 33-434-2951~3)
住所 (2967) 井理士川原田幸(外1名)

明細書

1. 発明の名称 一部水素添加されたブロック共重合体を含む組成物、およびそれから作られた物品

2. 特許請求の範囲

(1) モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックを少なくとも2つ有しそして脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックを少なくとも1つ有する一部水素添加されたブロック共重合体を含有する組成物において、
(a) 下記組成のブロック共重合体混合物100重量部、

(a-1) 少なくとも1種のブロック共重合体A 50~90重量部、しかしてこのブロック共重合体Aは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックA₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックA₂

⑯ 特開昭 52-65551

⑭ 公開日 昭52.(1977) 5.31

⑯ 特願昭 51-140286

⑯ 出願日 昭51.(1976) 11.24

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7016 48

7016 40

⑮ 日本分類

Z51C3/18-2
Z51C3/2⑯ Int.CI²C08L 53/0211
(C08L 53/02
C08L 23/16)

識別記号

を少なくとも1つ有し、重合体ブロックA₁はブロック共重合体Aの全量の25~35重量%を占め、そして重合体ブロックA₁の各々は7,500~15,000の平均分子量を有するものであり、

(a-2) 少なくとも1種のブロック共重合体B 10~50重量部、しかしてこのブロック共重合体Bは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体ブロックB₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックB₂を少なくとも1つ有し、重合体ブロックB₁はブロック共重合体Bの全量の25~35重量%を占め、そして重合体ブロックB₁の各々は20,000~37,000の平均分子量を有するものであり、

- (b) 炭化水素油 50～150重量部、
- (c) 5～25 dg／分のメルトフロー値を有するα-オレフィン重合体 25～90重量部、
- (d) 樹脂 0～35重量部、
- (e) 微細充填剤 0～150重量部

を含有することを特徴とする組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の組成物において、前記プロック共重合体AおよびBが、ジエンプロック中の二重結合の少なくとも95%が還元されるまで水素添加されたものであることを特徴とする組成物。

(3) 特許請求の範囲第2項記載の組成物において、前記プロック共重合体AおよびBが、ジエンプロック中の二重結合の少なくとも99%が還元されるまで水素添加されたものであることを特徴とする組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBのなかの各々の重合体プロックのうちの1個またはそれ以上が、共重合可能単量体を35重

量%以下含むものであることを特徴とする組成物。

(5) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、重合体プロックAiおよびBi中の共重合可能単量体が脂肪族共役ジエン炭化水素であることを特徴とする組成物。

(6) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、重合体プロックA₂およびB₂中の共重合可能単量体が、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素であることを特徴とする組成物。

(7) 特許請求の範囲第4項記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBの中の個々の重合体プロックのうちの1個またはそれ以上が、モノビニルビリジン、アクリロニトリル、アクリル酸系エステル(たとえばメチルメタクリレート)または不飽和エステル(たとえばビニルアセテート)の如き極性単量体であることを特徴とする組成物。

(8) 特許請求の範囲第7項記載の組成物において、極性単量体の重合体が前記のプロック共重合

体Aおよび/またはプロック共重合体Bにグラフトされていることを特徴とする組成物。

(9) 特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体Aが次式

ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-
ポリスチレン

の構造またはその分枝同族体型構造を有するものであり、このポリスチレンプロックがプロック共重合体Aの27～33%を占め、各ポリスチレンプロックが9,000～13,000の平均分子量を有するものであることを特徴とする組成物。

(10) 特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体Bが次式

ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-
ポリスチレン

の構造またはその分枝同族体型構造を有するものであり、このポリスチレンプロックが前記共重合

体の28～35重角%を占め、そして各ポリスチレンプロックが23,000～35,000の平均分子量を有するものであることを特徴とする組成物。

(11) 特許請求の範囲第7項～第10項のいずれかに記載の組成物において、このプロック共重合体混合物100重量部中にプロック共重合体Aが60～80重量部含まれており、プロック共重合体Bが20～40重量部含まれていることを特徴とする組成物。

(12) 特許請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBに混合されるべきα-オレフィン重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、「耐衝撃性」等級のこれらの重合体、またはエチレン/プロピレン共重合体であることを特徴とする組成物。

(13) 特許請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBに混合すべき炭化水素油が、30重量%より多い芳香族含有量(クレー-ゲル分析により測定)および100～500SSUの粘度(38℃)

を有する精製石油生成物の留分であることを特徴とする組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBに混合できる前記樹脂が、プロック共重合体AおよびBの中の重合体プロックA₁およびB₁に対して融和性を有するものであることを特徴とする組成物。

(5) 特許請求の範囲第1～4項記載の組成物において、前記樹脂がアタクチックポリプロピレンオーリゴマー、α-メチルスチレン重合体、またはα-メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体であることを特徴とする組成物。

(6) 特許請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の組成物において、プロック共重合体AおよびBに混合され得る前記微細充填剤が、炭酸カルシウム、二酸化チタンまたはカーボンプラックであることを特徴とする組成物。

(7) 特許請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載の組成物において、明細書本文中の実施

例に実質的に開示されている組成物。

即ち特許請求の範囲第1項～第17項のいずれかに記載の組成物を使用して製造された物品。

3.発明の詳細な説明

本発明は、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体プロックを少なくとも2つ有し、そして脂肪族共役ジエン炭化水素重合体プロックを少なくとも1つ有する一部水素添加(partially hydrogenated)プロック共重合体を含む組成物に関するものである。

米国特許第3589036号明細書には、前記の型の一一部水素添加プロック共重合体と、ボリスチレンと、希釈油(エキステンジングオイル)と充填剤とを含む組成物が開示されている。この公知組成物は靴等の履物の製造原料として適当なものである。しかしながら、この組成物を使用して作られた履物用部材は、「象皮現象」(elephant hide)として知られている状態になることがある。この「象皮現象」は、比較的厚い皮革状物品を曲げたときにこのような物品の内面(圧縮面)が

「しわのある面」になることである。さらに、この公知組成物は、金型から取出すのが困難であることが多い。

本発明の目的は、これらの欠点のない組成物を提供することである。

本発明は、

(a) 次の組成のプロック共重合体混合物100重量部、

(a-1) 少なくとも1種のプロック共重合体A 50～90重量部、しかしてこのプロック共重合体Aは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体プロックA₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体プロックA₂を少なくとも1つ有するものであり、重合体プロックA₁はプロック共重合体Aの全重量の25～35重量%を占め、そして重合体プロックA₁の

各々は7,500～15,000の平均分子量を有するものであり、

(a-2) 少なくとも1種のプロック共重合体B 10～50重量部、しかしてこのプロック共重合体Bは、モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素重合体プロックB₁を少なくとも2つ有し、そして一部または全部水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体プロックB₂を少なくとも1つ有するものであり、重合体プロックB₁はプロック共重合体Bの全重量の25～35重量%を占め、重合体プロックB₁の各々は20,000～37,000の平均分子量を有するものであり、

(b) 炭化水素油50～150重量部、

(c) 5～25 dg/分のメルトフロー値を有するα-オレフィン重合体25～90重量部、

(d) 桐脂0～35重量部、

(e) 微細充填剤 0~150 重量部

を含有することを特徴とする組成物に関するものである。

本発明の組成物の中のブロック共重合体は、線状、分枝状または星型(star-shaped)構造のものであつてよい。これは有機リチウム系開始剤の存在下における溶液重合により製造できる。そしてこれは、たとえば所望単量体を順次導入することにより製造でき、あるいは当業界において周知の重合技術およびカップリング技術を適宜組合させて利用することにより製造できる。この製法により得られたブロック共重合体に水素添加を行なう。この水素添加は、前記ジエンブロック中のオレフィン型二重結合の少なくとも 95% (好ましくは、少なくとも 99%) が還元されるまで、実施することができる。この結果、ポリオレフィン型の重合体ブロックまたはそれによく似た型の重合体ブロックが生ずる。

使用されるジエンがブタジエンである場合には、1,2-構造体を 25~45% 含む重合体ブロック

が得られるように重合条件を調節するのが有利である。このようなブロックに水素添加を行なう場合には、エチレンとブテン-1 とからなる正規 (regular) 共重合体ブロックであるかまたはそれに似た生成物が得られる。使用される共役ジエンがイソブレンである場合には、エチレンとプロピレンとの正規共重合体ブロックであるかまたはそれに似た水素添加生成物が得られる。前記のブロック共重合体に似たブロック共重合体が得られるよう 「モノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化水素と α-オレフィン混合物とのブロック共重合」を含む直接合成法を用いてよい。本発明は、この直接製造法および前記水素添加方法により製造された等々の前記ブロック共重合体の使用を包含するものであることが理解されるべきである。

前記重合体ブロックの各々は共重合可能単量体を 35 重量部以下含有し得る。たとえば、前記のいずれかのブロックの中に、共役ジエンとモノアルケニル-またはモノアルケニリデン芳香族炭化

水素との共重合体が存在し得る。さらに、モノビニルビリジン、アクリロニトリル、アクリル酸系エステル (たとえばメチルメタクリレート) または不飽和エステルの如き極性単量体をインター重合成分として使用することもでき、あるいは、その重合体を、前もつて形成されたブロック共重合体中の連鎖にグラフト結合により結合させることもできる。

好ましくは、ブロック共重合体 A は次式

ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン

の構造を有するものであり (あるいはその分枝同族体型構造を有するものであり)、ポリスチレンブロックは該共重合体の 27~33% を占め、そしてポリスチレンブロックの各々は 9,000~13,000 の平均分子量を有するものである。また、好ましくは、ブロック共重合体 B はブロック共重合体 A の場合と同じ単量体から構成されたものであり、共重合体 B はポリスチレンブロックを 28~35 重量 % (共重合体 B の重積基準) 含み、

しかしして該ブロックの各々は 23,000~35,000 の平均分子量を有するものである。さらにまた、好ましくは、前記ブロック共重合体混合物 100 重量部の中で、ブロック共重合体 A は 60~80 重量部を占め、ブロック共重合体 B は 20~40 重量部を占める。本明細書に記載の分子量は、たとえばゲル透過 (gel permeation) クロマトグラフィ法等により測定された数平均分子量である。

前記のブロック共重合体混合物に混合されるべき α-オレフィン重合体の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、「耐衝撃性」等級 (impact grades) のこれらの重合体、および共重合体 (たとえばエチレン/プロピレン共重合体) があげられる。ポリプロピレンが好ましい重合体である。

このポリオレフィンは 5~25 d9/分のメルトフロー値を有するものであるべきである。「耐衝撃性」等級の重合体が使用される場合には、これは、たとえばポリプロピレンまたはポリプロピレン混合物をエチレン/プロピレンランダム共重

合体で変性して作つたエチレン変性プロピレン系共重合体を含むものであつてもよい。一般に、かかる耐衝撃性付与成分は1～30重量%含まれるであろう（前記ポリオレフイン全量基準）。

プロック共重合体AおよびBに混合されるべき炭化水素油は、芳香族含有量（クレー-ゲル法により測定された値）が30重量%より少ない精製石油生成物の留分であつてよく、そしてその粘度は一般に38°Cにおいて100～500SSUである。

前記樹脂はプロック共重合体100重量部当り0～35重量部使用するのが好ましく、そしてこの樹脂は、プロック共重合体AおよびBの中の重合体プロックA₁およびB₁に対して融和性を有するものであることが好ましい。好ましい樹脂の例にはアタクチックポリプロピレンオリゴマー、α-メチルスチレン重合体、α-メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体があげられるが、他の樹脂も使用できる。

プロック共重合体AおよびBに混合できる微細

充填剤の例には炭酸カルシウム、クレー、二酸化チタン、カーボンブラックがあげられる。

本発明の組成物は履物用部材の製造原料として使用できるけれども、これはまたその他の種々の最終用途にも有利に使用でき、たとえばワイヤおよびケーブルの被覆材としても適当である。かかる被覆材は、被覆材のねじれを伴うことなく緊張下に曲げることができ、あるいは巻くことができるものでなければならぬが、この条件は本発明の組成物の使用により完全にみたすことができる。また、ホースの如き管状製品を、本発明の組成物を用いて製造することも可能である。

本発明の組成物を履物部材に使用することについて説明する。たとえば射出成形により靴底が製造できる。また、押出成形により作った厚板材料を靴底の形に切ることにより厚板状靴底が製造できる。本発明の組成物の長所は、ユニット靴底を射出成形により作るとときに最もよくあらわれる。ここに「ユニット靴底」とは、ヒールの部分も一体化して作つた靴底のことである。このユニット

靴底は、後で接着または縫着により上革部に取付けることができる。本発明の組成物を用いた場合には金型からユニット靴底製品が容易に除去でき、そして表面上にウェルドライン（weld lines）が残ることがないということが見出された。さらに、かくして製造された靴底はきずがつきにくく、摩耗が比較的少なく、しかも象皮現象は実質的に認められることも見出された。この靴底は、金型を用いて比較的短かい成形サイクル時間（cycle time）で製造できる。このユニット靴底はすぐれた皮革代用物であり、そしてこれは従来のビニル靴底よりもはるかにすぐれている。ズック靴の上部部材の上で射出成形を行なつて靴底を作つてこれを直接に該上部部材と結合させることを包含する「射出成形靴底の製造」の場合にも、本発明の組成物は有利に使用できる。

本発明の組成物の各構成成分は常法により混合でき、たとえば、押し出し、パンバリミキシングの如き混合方法により、あるいは乾式混合方法により混合できる。乾式混合の場合には、前記プロツリ混合である。

ク共重合体を4mm未満の平均粒度（直径）を有する粒子の形で製造し、あるいはこのよう寸法の粒子に粉碎し、そしてこの粒子に前記希釈油（エキステンジングオイル）を吸収させるのが好ましい。その後に、残りの粉末状成分が添加でき、そして烈しい乾式混合操作が実施できる。このような混合は、たとえばPVCの乾式混合のときにも長年にわたつて使用されている周知の乾式混合装置を用いて実施できる。

本発明の組成物の重要な用途のもう一つの例は、スポーツ用（たとえばゴルフ用）、業務用（たとえば自動車、機械装置の駆動、かじ取り操作用）等の手袋の材料として使用することである。この分野においても本組成物は若干のすぐれた長所を有し、たとえば、これは一般に手の堅さ（hardness）と似るように成形でき、したがつて自転車運転者、機械装置運転者等により従来経験されていた緊張感および感覚喪失感が実質的に減少できる。第2番目に、本組成物は手袋の表面部材として特に有用である。なぜならばこれは、ス

スポーツ器具またはかじ取り装置のハンドルの回りに沿つて撓曲したときに、隆起部またはねじれ部を形成する傾向を全く有しないからである。第3番目に、これは手袋として使用されたときに、その有効寿命が非常に長い(これに対し、従来の組成物から作られた手袋は、スポーツ器具またはかじ取り部(たとえば輪輪)の表面に適用されて高度の緊張下に保たれたときに、その寿命が比較的短かいのである)。

本発明の構成および効果を一層詳細に説明するために、次に実施例を示す。

実施例

押出混合(extrusion blending)操作により下記の組成物を製造した。

成 分	公知技術		本発明	
	I	II	#1	#2
プロック共重合体A	100	-	60	80
プロック共重合体B	-	-	40	20
プロック共重合体C	-	100	-	-
希釈油	100	98	100	100
ポリスチレン	-	60	-	-
ポリプロピレン(メルトフロー値/2 dg/分)	50	-	50	50
樹脂	20	10	20	20
性 質				
組成物のメルトフロー値(dg/分)	20	15	4.5	14
ユニット靴底のテバーマルトフロー値	0.50	0.35	0.20	0.35
カットグロウス抵抗	1 MM	100 M	2 MM+	2 MM+

上表について説明する。本発明に従つて作成された2種の組成物試料に対する比較対照試料として使用された組成物試料II(公知技術に従つて作

成されたもの)は、プロック共重合体Cを含むものであつた。このプロック共重合体Cはステレンとブタジエンとの分枝状プロック共重合体であつて、その結合ステレン(bound styrene)全重量は44重量%であつた。プロック共重合体Aは次式

ポリスチレン - 水素添加ブタジエン - ポリスチレン(プロックの分子量: 10,000 ~ 54,000 ~ 10,000)

の構造を有するものであつた。プロック共重合体Bも上記と同様な構造を有するものであつたが、ただしそのプロックの分子量は次の通りであつた。

29,000 ~ 116,000 ~ 29,000

公知技術に従つて作成された対照組成物試料Iに含まれる樹脂は、「ビコテックス / 20」なる商品名で市販されているメチルスチレン/ビニルトルエン共重合体であつた。公知技術に従つて作成された対照組成物IIならびに本発明に係る2種の組成物試料に配合された樹脂は、「アモコ / 8 - 290」なる商品名で市販されているα-メチ

ルスチレン重合体であつた。これらの組成物試料をデスマ成形機においてモノバック金型に入れて射出成形を行ない、ユニット靴底を製造した。対照公知試料IIの場合のサイクル時間は120秒であり、その他の組成物試料(すなわち、他のユニット靴底作成用試料)のサイクル時間は90秒であつた。

対照公知組成物試料から作られたユニット靴底は金型から除去するのが困難であり、表面にウェルドラインが認められた。これに対し、本発明に係る組成物試料から作られたユニット靴底は容易に除去でき、ウェルドラインは全く認められなかつた。対照公知ユニット靴底試料は、本発明に係るユニット靴底よりも磨耗度がはるかに大きかつた。対照公知ユニット靴底試料を90度(角度)曲げた場合には、この屈曲試料の内面に象皮現象が認められた。一方、本発明に係るユニット靴底試料を同じように曲げた場合には、象皮現象は全く認められなかつた。さらに、前記の表に示されているように、本発明に係る組成物試料のカット

グロウス抵抗 (cut growth resistance) は対照公知試料の該抵抗よりもはるかに良好であつた。

試験方法

カットグロウス：標準寸法 (0.25cm) の切りきず (カット) を成形材料のストリップ上につける。そして、この切りきずを「500%生長させる」 (すなわち、との大きさの500%の大きさのきず (1.5cm) に拡大させる) のに必要な屈曲回数を測定する。

テーバー摩耗度 (Taber abrasion) : 円板状試料を標準条件下に2つのといし車により摩耗させる。1000回転 (1000サイクル) 後に摩減量 (cm^3) を、1000回転後の摩耗逸失重量 (%) を被測定材料の密度値で割ることにより算出する。

代理人の氏名 川原田 幸
同 川原田 一穂

5.添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 委任状 (原文及訳文)	各1通
(3) 優先権証明書 (原文及訳文)	各1通
(4) 願書副本	1通

6.前記以外の発明者、

特許出願人または代理人

(1)代理人
郵便番号 105
住所 東京都港区芝愛宕町1丁目3番地
第9森ビル8階 (電話 434-2951~3)
氏名 (6435) 井理士 川原田 一穂